

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-011175

(43)Date of publication of application : 16.01.2001

(51)Int.Cl.

C08G 69/44

(21)Application number : 11-185770

(71)Applicant : M & S KENKYU KAIHATSU KK

(22)Date of filing : 30.06.1999

(72)Inventor : NAKANO MASAYOSHI

(54) PRODUCTION OF POLYAMIDE RESIN OR POLYESTERAMIDE RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method capable of simply obtaining a useful polyamide resin or a useful polyesteramide resin each having a high molecular weight without using any special solvent as a reaction medium, in a method for producing a polyamide resin or a polyesteramide resin through a polyester resin.

SOLUTION: In a method for producing a polyamide resin or a polyesteramide resin by reacting a linear polyester resin obtained from a dicarboxylic acid component and a bivalent OH component and having an intrinsic viscosity of ≥ 0.2 dL/g with a diamine compound, the reaction of the polyester resin and the diamine compound is made to progress by melting and kneading them while mixing the diamine compound of the quantity necessary for the reaction in a divided state into at least two or more multistage steps with the polyester resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-11175
(P2001-11175A)

(43) 公開日 平成13年1月16日 (2001.1.16)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターモット* (参考)

C 0 8 G 69/44

C 0 8 G 69/44

4 J 0 0 1

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-185770

(22) 出願日 平成11年6月30日 (1999.6.30)

(71) 出願人 596046509

エムアンドエス研究開発株式会社
三重県津市淡見町770の68番地

(72) 発明者 中野 征孝

三重県津市淡見町770の68番地 エムアン
ドエス研究開発株式会社内

(74) 代理人 100078190

弁理士 中島 三千雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂の製造法

(57) 【要約】

【課題】 ポリエステル樹脂を介してポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂を製造する方法にして、反応媒体としての特別な溶媒を用いることなく、有用な高分子量のポリアミド樹脂又はポリエステルアミド樹脂を簡便に得ることの出来る方法を提供すること。

【解決手段】 ジカルボン酸成分と2価のOH成分とからなる、極限粘度が0.2dl/g以上の直鎖状ポリエステル樹脂と、ジアミン化合物とを反応させて、ポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂を製造するに際して、かかるポリエステル樹脂との反応に必要な量のジアミン化合物を少なくとも2回以上の多段階に分けて、ポリエステル樹脂に配合しつつ、熔融混練することにより、それらポリエステル樹脂とジアミン化合物との反応を進行せしめるようにした。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジカルボン酸成分と2価のOH成分とからなる、極限粘度が0.2dl/g以上の直鎖状ポリエステル樹脂と、ジアミン化合物とを反応させて、ポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂を製造するに際して、かかるポリエステル樹脂との反応に必要な量のジアミン化合物を少なくとも2回以上の多段階に分けて、ポリエステル樹脂に配合しつつ、熔融混練することにより、それらポリエステル樹脂とジアミン化合物との反応を進行せしめることを特徴とするポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂の製造法。

【請求項2】 ジカルボン酸成分と2価のOH成分とからなる、極限粘度が0.2dl/g以上の直鎖状ポリエステル樹脂と、ジアミン化合物とを反応させて、ポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂を製造するに際して、粉末状のポリエステル樹脂とジアミン化合物を混合し、ジアミン化合物の融点以上、ポリエステル樹脂の融点以下の温度で、加熱して、予備反応を行なった後に、熔融混練することにより、それらポリエステル樹脂とジアミン化合物との反応を更に進行せしめることを特徴とするポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂の製造法。

【請求項3】 前記熔融混練が、不活性ガス雰囲気下において行なわれる請求項1又は請求項2記載のポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂の製造法。

【請求項4】 ジカルボン酸成分と2価のOH成分とからなる、極限粘度が0.2dl/g以上の直鎖状ポリエステル樹脂と、ジアミン化合物とを反応させて、ポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂を製造するに際して、粉末状のポリエステル樹脂とジアミン化合物を混合し、ジアミン化合物の融点以上、ポリエステル樹脂の融点以下の温度で、加熱することにより、それらポリエステル樹脂とジアミン化合物とを反応せしめることを特徴とするポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂の製造法。

【請求項5】 前記ジアミン化合物が、前記直鎖状ポリエステル樹脂の1モル（繰返し単位で計算）に対して、0.05～1.5モルの割合において、反応せしめられる請求項1乃至請求項4の何れかに記載のポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂の製造法。

【請求項6】 前記直鎖状ポリエステル樹脂とジアミン化合物との反応系において、カルボン酸活性化剤及び無機塩のうちの少なくとも何れか一方が添加されて、存在せしめられると共に、該カルボン酸活性化剤の添加量が、該直鎖状ポリエステル樹脂の1モル（繰返し単位で計算）に対して、0.001～0.2モルである一方、該無機塩の添加量が、該直鎖状ポリエステル樹脂の100重量部に対して、0.01～10重量部である請求項1乃至請求項5の何れかに記載のポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂の製造法。

【請求項7】 前記直鎖状ポリエステル樹脂が、熱可塑性ポリアルキレンテレフタレート樹脂である請求項1乃至請求項6の何れかに記載のポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂の製造法。

【請求項8】 前記熱可塑性ポリアルキレンテレフタレート樹脂が、ポリエチレンテレフタレート樹脂である請求項7記載のポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、ポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂の製造法に係り、特に、ポリエステル樹脂を原料にして、直鎖状のポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂を有利に得る方法に関するものである。

【0002】

【背景技術】ナイロン66、46、6Tやアラミド樹脂は、機械特性及び化学・物理特性に優れた耐熱性ポリアミド樹脂として、今日、大量に生産されている。そして、それらナイロン66、46、6T等は、一般に、有機ジカルボン酸と有機ジアミンとを反応させて、ナイロン塩を作り、それを脱水重縮合させて、作られることとなるが、プロセスが煩雑で、且つ高温で、長時間重縮合をする必要がある等の問題を内在している。また、アラミド樹脂を製造する場合は、原料として高価な有機カルボン酸ジハライドが必要であることに加え、ハロゲンによる装置の腐食、原料の再循環利用の困難さ、公害の恐れがある等の問題点があった。

【0003】そこで、本発明者は、先に、特願平9-69642号、特願平9-271032号、特願平10-289171号、特願平11-60267号及び特願平11-119859号において、従来の重縮合反応法とは全く異なる、ポリエステル樹脂を介して直鎖状のポリアミド樹脂やポリエステルアミド樹脂を得る新規な方法を提案した。即ち、かかる製造方法においては、原料として、従来の有機ジカルボン酸成分の代わりに、ポリエステル樹脂を用い、それをジアミン化合物と反応せしめるに際して、かかるジアミン化合物のモル比をポリエステル樹脂に対して特定の範囲に設定し、特定の溶媒からなる反応媒体中において、反応を進行せしめることにより、極めて簡単なプロセスで、且つ短時間に、高分子量のポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂を得ることが出来るものである。

【0004】しかしながら、そのような製造方法にあっては、その何れも、上述の如く、特定の溶媒を用いるものであるために、製造コストが高騰したり、かかる溶媒が処理設備の外部に漏洩することにより、環境汚染が惹起される恐れがある等の問題を内在しており、従って、ポリエステル樹脂とジアミン化合物との反応における無溶媒化が、強く望まれていたのである。

【0005】

【解決課題】かかる状況下、本発明者が鋭意研究を重ねた結果、(1) ジアミン化合物の必要量を、その適量ずつにおいて分けて、段階的にポリエステル樹脂に接触させつつ、熔融混練する、または、(2) ポリエステル樹脂として粉末状のものをを用いると共に、かかる粉末状ポリエステル樹脂とジアミン化合物とを混合した状態で、ジアミン化合物の融点以上、ポリエステル樹脂の融点以下の温度において、加熱して、予備的にポリエステル樹脂とジアミン化合物とを反応させた後、更に熔融混練する、或いはまた、(3) ポリエステル樹脂として粉末状のものをを用いると共に、かかる粉末状ポリエステル樹脂とジアミン化合物とを混合した状態で、ジアミン化合物の融点以上、ポリエステル樹脂の融点以下の温度において、加熱することによって、無溶媒下であっても、ポリエステル樹脂とジアミン化合物とが効率良く反応せしめられ得、以て、高い分子量を有するポリアミド樹脂又はポリエステルアミド樹脂を得ることが出来るという知見を得たのである。

【0006】従って、本発明は、かかる知見に基づいて完成されたものであって、その解決課題とするところは、ポリエステル樹脂を介してポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂を製造する方法にして、反応媒体としての特別な溶媒を用いることなく、有用な高分子量のポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂を簡便に得ることの出来る方法を、提供することにある。

【0007】

【解決手段】そして、本発明にあっては、そのような課題を解決するために、ジカルボン酸成分と2価のOH成分とからなる、極限粘度が0.2dl/g以上の直鎖状ポリエステル樹脂と、ジアミン化合物とを反応させて、ポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂を製造するに際して、かかるポリエステル樹脂との反応に必要な量のジアミン化合物を少なくとも2回以上の多段階に分けて、ポリエステル樹脂に配合しつつ、熔融混練することにより、それらポリエステル樹脂とジアミン化合物との反応を進行せしめることを特徴とするポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂の製造法を、その要旨とするものである。

【0008】また、本発明は、ジカルボン酸成分と2価のOH成分とからなる、極限粘度が0.2dl/g以上の直鎖状ポリエステル樹脂と、ジアミン化合物とを反応させて、ポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂を製造するに際して、粉末状のポリエステル樹脂とジアミン化合物を混合し、ジアミン化合物の融点以上、ポリエステル樹脂の融点以下の温度で、加熱して、予備反応を行なった後に、熔融混練することにより、それらポリエステル樹脂とジアミン化合物との反応を更に進行せしめることを特徴とするポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂の製造法も、また、その要旨とするもので

ある。

【0009】さらに、本発明にあっては、上述の如き課題を解決するために、ジカルボン酸成分と2価のOH成分とからなる、極限粘度が0.2dl/g以上の直鎖状ポリエステル樹脂と、ジアミン化合物とを反応させて、ポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂を製造するに際して、粉末状のポリエステル樹脂とジアミン化合物を混合し、ジアミン化合物の融点以上、ポリエステル樹脂の融点以下の温度で、加熱することにより、それらポリエステル樹脂とジアミン化合物とを反応せしめることを特徴とするポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂の製造法をも、その要旨とするものである。

【0010】すなわち、上述の如き本発明に従うポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂の製造法にあっては、従来のように、反応媒体としての特定の溶媒を何等用いることなく、従来方法に匹敵する或いはそれ以上の高い分子量において、目的とするポリアミド樹脂又はポリエステルアミド樹脂を、簡便に製造することが出来るという特徴を有しているものであり、それによって、製造コストの低減化が効果的に図られ得、また、環境汚染の問題を惹起するようなことが、有利に阻止され得ることとなるのである。

【0011】なお、本発明に従うポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂の製造法における好ましい態様の一つによれば、前記熔融混練は、不活性ガス雰囲気下において行なわれることが、望ましい。

【0012】また、本発明に従うポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂の製造法の他の好ましい態様の一つにおいては、前記ジアミン化合物は、前記直鎖状ポリエステル樹脂の1モル(繰返し単位で計算)に対して、0.05~1.5モルの割合において、反応せしめられることとなる。これによって、実用上からして、有用な高分子量のポリアミド樹脂若しくはポリエステルアミド樹脂を、有利に製造することが出来るのである。

【0013】さらに、本発明手法における望ましい態様の一つによれば、前記直鎖状ポリエステル樹脂とジアミン化合物との反応系において、カルボン酸活性化剤及び無機塩のうちの少なくとも何れか一方が添加されて、存在せしめられると共に、該カルボン酸活性化剤の添加量が、該直鎖状ポリエステル樹脂の1モル(繰返し単位で計算)に対して、0.001~0.2モルである一方、該無機塩の添加量が、該直鎖状ポリエステル樹脂の100重量部に対して、0.01~10重量部であることが、好ましい。このようなカルボン酸活性化剤及び/又は無機塩の添加によって、ポリアミド樹脂若しくはポリエステルアミド樹脂を、そのゲル化を効果的に抑制乃至は阻止しつつ、高い収率をもって有利に製造することが、可能となるのである。

【0014】更にまた、上述の如き本発明に従うポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂の製造法におい

て、有利には、前記直鎖状ポリエステル樹脂として、熱可塑性ポリアルキレンテレフタレート樹脂が、好適に用いられるのであり、更に、該熱可塑性ポリアルキレンテレフタレート樹脂として、ポリエチレンテレフタレート樹脂が用いられることが、望ましい。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に、本発明について、更に詳細に説明することとする。

【0016】先ず、本発明において用いられる、原料としての直鎖状のポリエステル樹脂とは、一般には、有機ジカルボン酸又はその誘導体化合物からなるジカルボン酸成分と2価アルコール化合物または2価フェノール化合物からなる2価のOH成分とから、重縮合反応によって得られたものである。かかる有機ジカルボン酸又はその誘導体化合物としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジクロライド、ジフェニルジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びその誘導体や、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその誘導体を挙げることが出来る。また、2価アルコール化合物としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタン-1, 3-ジオール、ブタン-1, 4-ジオール、テトラメチレングリコール等のアルキレングリコールや、シクロヘキサンジオール等が挙げられる。更に、2価フェノール化合物としては、ビスフェノール-A等が挙げられる。なお、これらジカルボン酸成分や2価のOH成分は、各々、上例したものの単独若しくは2種以上の化合物を含んでいても、何等問題はない。

【0017】そして、そのような直鎖状ポリエステル樹脂の中でも、ジカルボン酸として主としてテレフタル酸を用い、また、2価アルコールとして主としてエチレングリコールやブタン-1, 4-ジオール等のアルキレングリコールを用いて得られる熱可塑性のポリアルキレンテレフタレート樹脂が、好適に用いられるのである。また、その中でも、特に、好ましいものは、ポリエステル樹脂(PET)であり、特に有利には、リサイクル(回収)PETが用いられることとなる。

【0018】なお、直鎖状ポリエステル樹脂として、2種以上のものが混合されて用いられても良く、また、ポリエステル樹脂に、他の有機重合体や無機化合物が混合されていても、何等支障はない。

【0019】また、そのような原料として用いられる直鎖状ポリエステル樹脂の極限粘度は、ヘキサフロイソプロパノールを溶媒として用いた、30℃の温度下における測定にて、0.2dl/g以上、好ましくは0.3dl/g以上である必要がある。ただし、0.2dl/g未満の極限粘度では、本発明によって得られるポリアミド樹脂の極限粘度が小さくなり、工業的に有用な高分

子量のポリアミド樹脂が得られないからである。更に、ここで用いられるポリエステル樹脂の含水率は、一般に、500ppm以下、好ましくは100ppm以下とされる。

【0020】一方、上記の直鎖状ポリエステル樹脂に反応せしめられる、反応原料たるジアミン化合物としては、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、トリメチレン-1, 6-ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン化合物；p-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、m-トルイレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、4, 4'-ジアミノビフェニール、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニール、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニール、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルファイド、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノアントラキノ-3, 3'-ジメトキシベンチジン、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-p-イソプロピルベンゼン、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン等の芳香族ジアミン化合物；1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、イソホロンジアミン、ピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、 α , α' -ビス(4-アミノシクロヘキシル)-p-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(4-アミノシクロヘキシル)-m-ジイソプロピルベンゼン、メンタンジアミン等の脂環式ジアミン化合物等を挙げることが出来る。なお、これらジアミン化合物は、単独で使用する以外に、2種以上のものを混合して、使用することも出来る。

【0021】そして、この使用されるジアミン化合物の量は、目的とするポリアミド樹脂、若しくはポリエステルアミド樹脂が有利に得られるように、適宜に設定されることとなるが、一般に、直鎖状ポリエステル樹脂の繰返し単位の1モルに対して、0.05~1.5モル、好ましくは0.08~1.3モル、更に好ましくは0.1~1.2モルであることが、望ましい。尤も、ジアミン化合物の使用量が、0.05モル未満では、良好な特性を発揮するポリエステルアミド樹脂が得られず、また1.5モルを越えるようになると、得られるポリアミド

樹脂の分子量が小さくなる等の問題を内在する。また、かかるジアミン化合物の含水量としては、一般に 500 ppm 以下、好ましくは 100 ppm 以下が望ましい。

【0022】そして、目的とするポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂を得るために、上記反応原料としての直鎖状ポリエステル樹脂とジアミン化合物とを反応させて、直鎖状ポリエステル樹脂中の前記 2 価の OH 成分の一部又は全部を、ジアミン化合物に置換せしめることとなるのであるが、本発明に従うポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂の製造法あつては、下記

(A) ~ (C) の態様に従って、無溶媒下において、直鎖状ポリエステル樹脂とジアミン化合物とを効率的に反応させて、目的とする優れた特性を有するポリアミド樹脂やポリエステルアミド樹脂を生成せしめることとなるのである。

【0023】すなわち、本発明に従う (A) の態様によれば、反応原料たるジアミン化合物の必要量を、少なくとも 2 回以上の多段階に分けて、直鎖状ポリエステル樹脂に添加、配合せしめながら、熔融混練を行なうこととなるのであり、また、(B) の態様によれば、直鎖状ポリエステル樹脂の中でも、特に、粉末状形状のポリエステル樹脂を用いて、かかる粉末状のポリエステル樹脂とジアミン化合物とを混合し、そして、そのジアミン化合物の融点以上、ポリエステル樹脂の融点以下の温度において、加熱して、予備的にポリエステル樹脂とジアミン化合物とを反応 (予備反応) させた後、更に熔融混練せしめるのであり、更にまた、(C) の態様によれば、直鎖状ポリエステル樹脂として粉末状のものを用いて、かかる粉末状ポリエステル樹脂とジアミン化合物とを混合した状態において、そのジアミン化合物の融点以上、ポリエステル樹脂の融点以下の温度で、加熱することとなるのである。

【0024】より具体的には、本発明に従う前記 (A) の態様にあつては、適当な熔融混練装置に、反応原料の一方たる直鎖状ポリエステル樹脂の必要量を仕込む一方、かかる直鎖状ポリエステル樹脂に、反応原料の他方たるジアミン化合物を、その必要量の一部において、添加、配合して、接触させつつ、熔融混練装置の作動により、熔融混練せしめることによって、ポリエステル樹脂と、かかる必要量の一部たるジアミン化合物との反応を順次進行させることとなる。なお、ここにおいて、ジアミン化合物の沸点又は昇華温度が、直鎖状ポリエステル樹脂の融点以下である場合には、熔融混練装置を密閉状態と為すことが、望ましい。また、反応の副生物として、2 価の OH 成分が生じる場合には、熔融混練操作において、装置を一時的に開放して、かかる副生物を系外に取り除くことが、好ましい。

【0025】そして、本発明に従う前記 (A) の態様においては、上述の如きジアミン化合物の必要量の一部を直鎖状ポリエステル樹脂に反応させるための操作を、ジ

アミン化合物の必要量が全てポリエステル樹脂に添加、配合されるまで、少なくとも 2 回以上、繰り返して行なうこととなるのである。なお、この繰り返し回数にあつては、2 回以上であれば良く、使用する直鎖状ポリエステル樹脂やジアミン化合物の種類、目的とする反応の程度等を考慮して、適宜に設定されるものであり、従つて、本発明では、その繰り返し回数に基づいて、ジアミン化合物を適量毎に分けて、多段階的に、直鎖状ポリエステル樹脂に添加、配合せしめるのである。

10 【0026】なお、このような本発明において、原料としての直鎖状ポリエステル樹脂の形状は、何等限定されるものではないが、後述する如く、熔融混練装置として、押出機を使用する場合にあつては、ホッパー口からシリンダ内に良好に導入され得る形態を有していることが、好ましい。また、本態様においては、前記せる如き熔融混練に際して、熔融混練装置の内部の空気を、所定の不活性ガスにて置換して、かかる不活性ガス雰囲気下において、熔融混練、更にはそれに基づく直鎖状ポリエステル樹脂とジアミン化合物との反応が行なわれるよう

20 20 為すことが、望ましい。また、そのような不活性ガスとしては、ヘリウム、窒素、クリプトン等の公知の各種の不活性ガスが有利に採用され得るが、中でも、窒素ガスが、好適に用いられることとなる。

【0027】また、上記において、熔融混練により、ポリエステル樹脂とジアミン化合物との反応を行なうに際しての反応温度は、使用する反応原料の種類、量や、反応時間等を加味して、適宜に設定されることとなるが、一般には、150℃~400℃、好ましくは 200℃~350℃の範囲とされる。

30 【0028】さらに、熔融混練を実施して、直鎖状ポリエステル樹脂とジアミン化合物とを反応させる時間は、使用するポリエステル樹脂やジアミン化合物の種類、量等を考慮して、適宜に規定されるものであるが、通常、0.1分~10分とされる。なお、0.1分未満の時間では、反応が不十分となる一方、10分を越える時間では、それ以上に延長しても、それによって、得られる効果が少ないからである。

40 【0029】更にまた、上記せる如き本態様において用いられる熔融混練装置にあつては、密閉状態において、加熱により高粘度のポリマーを溶融して、混練することが出来ると共に、ジアミン化合物等の供給、及び反応副生成物の分離除去が可能なものであることが必要とされるのであるが、そのような熔融混練装置としては、例えば、液注入口及びペント付き押出機やニーダ等が、有利に採用され得、また、それらの中でも、特に、高温下での混練が容易であり、且つシリンダにおいて、その押し出し方向に沿って、複数の液注入口やペントロを交互に配設することが出来、ジアミン化合物の注入や反応生成物の取り出しを、繰り返して連続的に行なうことの

こととなる。このような構成を有する押出機にあっては、特に、押し出し方向に沿って液注入口とベント口の複数を交互にシリンダに設け得るという特徴により、上述の如き本発明に従う多段階的な熔融混練を、1台の機械にて、連続的に有利に実施することが可能となるのである。なお、熔融混練装置として、かくの如き構成の押出機を採用する場合にあっては、熔融混練中において、ホッパー口やスクリュの駆動部を、完全に前記不活性ガスにて満たすと共に、ベント口を減圧せしめることが、好ましい。また、本発明においては、複数個の押出機をシリーズ的に繋いで、タンデム方式の熔融混練装置を構成し、そのような装置によって、上述の如き、熔融混練を実施することも、勿論、可能である。

【0030】一方、本発明に従う前記(B)の態様にあっては、先ず、反応原料としてのジアミン化合物と、粉末状のポリエステル樹脂とを、それぞれ、必要量において、加熱及び攪拌機能を有する適当な反応容器に仕込み、次いで、かかる反応容器内を所定の不活性ガスで置換し、密閉状態と為した後、その使用するジアミン化合物の融点以上、且つ直鎖状ポリエステル樹脂の融点以下の温度において、攪拌、好ましくは100回転/分以上の速度で高速攪拌しつつ、加熱することにより、ポリエステル樹脂とジアミン化合物とを、予備反応させることとなるのである。即ち、この予備反応によって、ポリエステル樹脂中の2価のOH成分が、目的とするポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂において実現すべき置換量よりも少ない量において、置き換えられることとなるのであり、例えば、ポリアミド樹脂を製造する場合にあっては、ポリエステル樹脂中の2価のOH成分の略半数が、ジアミン化合物と置換する、換言すれば、ポリエステル樹脂中のエステル基(—COO—)の略半数が、アミド基(—CONH—)に置換することとなるのである。

【0031】なお、このような本発明において、反応原料たる粉末状のポリエステル樹脂としては、一般に、10メッシュ以下、好適には50メッシュ以下、更に好適には100メッシュ以下に粉碎されてなるものが、有利に用いられることとなる。また、不活性ガスとしては、窒素ガス等、公知の各種のものが有利に採用され得る。

【0032】また、ポリエステル樹脂とジアミン化合物とを予備反応させるための反応温度としては、用いるジアミン化合物の融点以上、直鎖状ポリエステル樹脂の融点以下の温度、一般に、100℃～250℃が採用される。一方、その反応時間にあっては、前記粉末状ポリエステル樹脂の大きさ等に左右されるものではあるが、通常、0.5時間～50時間、好ましくは1時間～40時間、更に好ましくは2時間～30時間とされる。

【0033】さらに、そのような予備反応を実施するに際して使用される前記反応容器としては、原料投入口と排出口とを有し、且つその内部を不活性ガスで置換し

て、密閉と為した状態下において、加熱及び攪拌し得るものであれば、公知の各種のものが、有利に採用され得、例えば、縦型、横型、回転型等の金属からなる反応釜や、粉体の高速混合機等を挙げることが出来る。

【0034】そして、かかる本発明に従う(B)の態様にあっては、更に、上述の如き予備反応により得られた生成物(予備反応生成物)を、適当な熔融混練装置に仕込み、熔融混練することにより、ポリエステル樹脂とジアミン化合物との反応を、更に進行せしめるのであり、以て、目的とするポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂が得られるのである。

【0035】なお、かかるポリエステル樹脂とジアミン化合物との反応は、それらが仕込まれる前記熔融混練装置の内部の空気を、前記態様(A)において使用されるものと同様の不活性ガスにて置換して、かかる不活性ガス雰囲気下において、行なわれることが、望ましい。

【0036】また、本態様において、熔融混練により、ポリエステル樹脂とジアミン化合物との反応を行なうに際して採用される温度としては、前記予備反応生成物や使用する反応原料の種類、量その他、反応時間等により異なるものであるが、一般には、150～400℃、好ましくは200℃～350℃の範囲に設定されることとなる。尤も、反応温度が150℃未満では、前記予備反応生成物が良好に溶解され得ないのであり、反対に、400℃を越える温度にあっては、最終的に生成されるポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂の熱分解が激しくなるのである。

【0037】さらに、ポリエステル樹脂とジアミン化合物との反応時間にあっては、反応温度と同様に多くの因子に左右されるものであるが、通常、0.1分～10分とされる。0.1分未満の反応時間では、反応が充分に進行しなくなり、また、10分を越える反応時間では、得られるポリアミド樹脂やポリエステルアミド樹脂においてゲル化が惹起されることとなるからである。

【0038】更にまた、熔融混練を行なうために用いられる前記熔融混練装置としては、加熱条件下で、高粘度のポリマーを混練することの出来るものであれば、公知の各種のものを採用することが出来、例えば、ロール、押出機、ニーダ等がそれであるが、その中でも特に、高温下での混練が容易であると共に、生成ポリマーの回収が容易なベント付き押出機、ニーダが、好適に採用される。そして、このような押出機としては、1軸又は多軸の押出機が有利に使用され、それが、ベント口から、減圧下の条件で、反応副生成物を除去し得るという機能を有していることにより、ポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂をペレット状で容易に得ることが出来るのである。

【0039】一方また、本発明に従う前記(C)の態様によれば、最終的に目的とするポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂が得られるように、反応原料たる

直鎖状ポリエステル樹脂、特に粉末状のポリエステル樹脂と、ジアミン化合物とを、その必要量において、加熱・攪拌機能を備える適当な反応容器に仕込み、更にかかる反応容器内を窒素ガス等の不活性ガスで置換し、密閉した後、内部を攪拌、好ましくは100回転/分以上の速度で高速攪拌しつつ、その用いるジアミン化合物の融点以上、ポリエステル樹脂の融点以下の温度において、加熱することにより、ポリエステル樹脂中の2価のOH成分をジアミン化合物で置換反応させることとなるのである。

【0040】なお、かくの如き本発明に従う(C)の態様にあつては、ポリアミド樹脂及びポリエステルアミド樹脂樹脂の中でも、例えば、全芳香族ポリアミドのように、その融点と熱分解温度とが近いものや、融点が熱分解温度よりも高いために、上述した(A)や(B)の態様の如く、熔融混練することが出来ないものを製造するに際して、特に有利に適用されることとなる。

【0041】また、かかる本発明に従って、ポリエステル樹脂とジアミン化合物とを反応させるための反応温度としては、上述の如く、用いるジアミン化合物の融点以上、ポリエステル樹脂の融点以下の温度が採用されるが、通常、150℃～250℃が採用される。一方、その反応時間にあつては、原料として用いる直鎖状ポリエステルやジアミン化合物の種類等によって、適宜に設定されることとなるが、有利には、1時間～100時間、好適には2時間～80時間、より好適には4時間～50時間とされるのである。なお、そのような反応温度及び反応時間の設定値は、一般に、上記した態様：(B)における予備反応の実施に際して採用する、反応温度及び時間よりも、高く及び長くならしめられることとなる。

【0042】さらに、上記反応を実施するために用いられる反応容器としては、上記した(B)の態様において、予備反応を行なうに際して用いるものと同様の構造のものが、有利に採用され得る。

【0043】而して、上述の如き本発明手法に従って得られるポリアミド樹脂又はポリエステルアミド樹脂にあつては、その極限粘度が、通常、0.3～2.0dl/g程度となるのであり、即ち、高重合度、換言すれば、高い分子量を有しているのである。要するに、上述せる如き本発明に従う(A)、(B)、(C)の何れの態様によっても、ポリエステル樹脂とジアミン化合物とを反応させるに際して、反応媒体として所定の溶媒を特別に用いることなく、目的とする高分子量のポリアミド樹脂やポリエステルアミド樹脂を、簡単なプロセスにて得ることが出来るのである。

【0044】なお、かくの如き本発明手法において、有利には、直鎖状ポリエステル樹脂とジアミン化合物とを反応せしめるに際し、かかる反応系に、カルボン酸活性化剤及び無機塩のうちの少なくとも何れか一方を添加して、存在せしめることが、望ましいのである。即ち、直

鎖状ポリエステル樹脂とジアミン化合物との反応が、それらカルボン酸活性化剤及び／又は無機塩の存在下において、進行せしめられることにより、目的とするポリアミド樹脂又はポリエステルアミド樹脂を高収率にて生成することが可能となるばかりでなく、それらポリアミド樹脂又はポリエステルアミド樹脂のゲル化が、効果的に抑制乃至は阻止され得ることとなるのである。

【0045】ここにおいて、本発明に従って、そのような反応系に存在せしめられるカルボン酸活性化剤とは、一般には、カルボン酸と反応して、酸塩化物、酸無水物、活性エステル等の活性アシル中間体化合物を形成するものであり、例えば、亜リン酸エステル類、リン酸エステル類、ジクロリド亜リン酸エステル類、ジクロリドリン酸エステル類、クロリド亜リン酸エステル類、クロリドリリン酸エステル類、アミドリリン酸エステル類、ホスフィン類、亜ホスフィン酸類、ホスフィン酸類、亜ホスホン酸類、ホスホン酸類、5酸化リン、5塩化リン、3塩化リン等のリン化合物や塩化チオニル等が、それである。そして、本発明においては、そのようなカルボン酸活性化剤の中でも、亜リン酸アリールエステル、リン酸アリールエステル、アリールホスフィン、亜ホスフィン酸アリールエステル、ホスフィン酸アリールエステル、亜ホスホン酸アリールエステル、ホスホン酸アリールエステル等のアリール基を有するリン系エステルや5酸化リン、3塩化リン、塩化チオニルが、好適に用いられることとなる。

【0046】なお、本発明でかかるカルボン酸活性化剤として好適に用いられる、前記アリール基を有するリン系エステルとしては、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸トリノニルフェニル、亜リン酸フェニルクロライド、リン酸トリフェニル、リン酸ジフェニルクロライド、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィンジクロライド、ジフェニル亜ホスフィン酸フェニル、ジフェニル亜ホスフィン酸クロリド、フェニル亜ホスフィン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジフェニル、フェニル亜ホスホン酸ジクロリド、ジフェニル-2, 3-ジヒドロ-1, 3-ベンズイソオキサゾール-3-イルホスホネート、フェニルビス(2, 3-ジヒドロ-2-オキソベンゾチアゾール-3-イル)ホスフィネート、ジフェニル(2, 3-ジヒドロ-2-オキソ-3-ベンゾチアゾリル)ホスホネート等を挙げることが出来る。また、このようなカルボン酸活性化剤に、ビリジン、トリエチルアミン等の第3級アミンが、プロトン捕捉剤又は酸捕捉剤として、添加、配合されていても、何等差し支えない。

【0047】そして、本発明において、そのようなカルボン酸活性化剤にあつては、上述せる如き添加効果が十分に発揮され得るように、適宜な量において用いられることとなるが、一般に、前記直鎖状ポリエステル樹脂の

繰返し単位の1モルに対して、0.001~0.2モル、好ましくは0.01~0.1モルの割合となるように、反応系に加えられて、存在せしめられることとなる。カルボン酸活性化剤の添加量が、0.001モル未満となる場合には、所期の効果が十分に奏され得なくなり、逆に、0.2モルを越えるようになると、添加量に見合うだけの効果が得られなくなるのである。

【0048】また一方、本発明において、直鎖状ポリエステル樹脂とジアミン化合物との反応系に存在せしめられる無機塩とは、金属イオンと陰イオンとが、互いの電荷を中和するようにして結合せしめられてなる化合物のことを意図しており、このような無機塩としては、一般に、アルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオン、遷移金属イオンといった金属イオンと、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等の陰イオンとからなるものが、有利に用いられることとなる。なお、かかる無機塩の具体例としては、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、臭化リチウム、臭化カリウム、ヨウ化リチウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化ニッケル、ヨウ化銅等を挙げることが出来るが、それらの中でも、特に、塩化リチウム、塩化カルシウム、ヨウ化銅が、好適に使用されることとなる。

【0049】また、本発明において、そのような無機塩の添加量（添加割合）は、上記したような添加効果が有効に奏され得るように、適宜に設定されることとなるが、通常、前記直鎖状ポリエステル樹脂の100重量部に対して、0.01~10重量部の割合において、好ましくは0.1~5重量部の割合で、反応系に加えて、存在せしめることとなる。これは、無機塩の添加量が0.01重量部未満では、十分な効果が発現され得なくなり、一方、10重量部を越えると、その量に見合うだけの効果が得られなくなるからである。

【0050】さらに、上述の如くして、本発明に従って得られるポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂には、更に、必要に応じて、公知の熱安定剤、光安定剤、着色剤、滑剤、強化剤、充填剤等の各種配合剤が、単独で或いは組み合わせて配合され得、通常の熔融成形法、例えば圧縮成形、射出成形、押出成形等の公知の各種の手法によって、ポリアミド樹脂又はポリエステルアミド樹脂からなる所望の成形品が成形され、或いはまた、それらの樹脂を溶媒に溶解させて、キャスト法によって、フィルムやコーティング層が形成されることとなるのである。

【0051】

【実施例】以下に、本発明の幾つかの実施例を示し、本発明を更に具体的に明らかにすることとするが、本発明が、そのような実施例の記載によって、何等の制約をも受けるものでないことは、言うまでもないところである。また、本発明には、以下の実施例の他にも、更には上記の具体的な記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない

限りにおいて、当業者の知識に基づいて種々なる変更、修正、改良等を加え得るものであることが、理解されるべきである。

【0052】実施例 1

市販のポリエチレンテレフタレート樹脂（PET）製のボトルを回収して、洗浄した後、それを粉砕せしめ、篩にかけて、10メッシュ金網パス品を得た。次いで、この得られたリサイクルPETの粉砕品を150℃で3時間乾燥せしめることにより、含水率（三菱化学株式会社製水分測定器にて測定）が80ppmである乾燥品を得た。なお、ここで用いられたPETの極限粘度： $[\eta]$ は、0.65dl/g（ヘキサフロロイソプロパノール、30℃）であり、また、融点は、251℃であった。

【0053】次いで、液注入口とベントロが、それぞれ、シリンダの軸方向で交互に、且つ2つずつ配設された2軸押出機（東洋精機製作所製、2D25W）を用いて、そのシリンダ内の空気を窒素ガスで置換して、内部を完全に窒素ガスで満たす一方、該押出機に設けられたホッパーに、上記で得られたPET乾燥粉砕品をPET原料として投入した。なお、かかる押出機において、シリンダ温度は、ホッパーの下からダイスの先端に向かうに従って、240~320℃となるように設定し、また、スクリュの回転数は、70回転/分に設定した。そして、ホッパーに投入したPET乾燥粉砕品（原料）を、更に、30g/分の速度において、シリンダ内に供給すると共に、2カ所のベントロを500mmHgで減圧しつつ、50℃に加熱したヘキサメチレンジアミン（HMD；和光純薬工業株式会社製、試薬1級、融点：41℃）を、HMDとPETのモル比が0.77（但し、但し、PETは、繰返し単位で計算）となるように、2カ所の液注入口より、それぞれ、7g/分の速度で、シリンダ内に供給して、熔融せるPET乾燥粉砕品に添加せしめ、スクリュの回転に基づいて、熔融混練し、更に、ダイスの先端より、かかる混練物を押し出し、その直後において、その押出物（サンプル）を水中に投入して、冷却せしめた。

【0054】かくして得られたサンプルについて、赤外分析と、ヘキサフロロイソプロパノールを溶媒として用いて、30℃の温度で極限粘度の測定を行なった。その結果、このサンプルは、アミド化率が60%であると共に、極限粘度が0.48dl/gであるポリエステルアミド樹脂であることを確認した。

【0055】比較例 1

また、比較のために、上記実施例1と同じ押出機を用いて、その液注入口及びベントロを閉塞する一方、上記実施例1と同様にして得られたPET乾燥粉砕品の600gと、上記実施例1と同じHMDの280gとを混合せしめた後、かかる混合物を押出機のホッパーに投入すると共に、実施例1と同じように、シリンダ温度とスクリュ

回転数を設定した後、ホッパー内の混合物を、30 g/分の速度でシリンダ内に供給して、かかる混合物を熔融混練せしめて、所定の押出操作を実施した。その結果、HMDのホッパーへの逆流が発生し、また、ダイスの先端からは、ガスを伴う異常な吐出物しか得ることが出来ないことを、認めた。

【0056】実施例 2

上記実施例 1 と同様にして得られた PET 乾燥粉砕品を用いて、その 1 kg に対して、カルボン酸活性化剤としての亜リン酸トリフェニル（和光純薬工業株式会社製）の 15 g と、無機塩たるヨウ化銅（和光純薬工業株式会社製）の 10 g とを混合せしめ、PET 原料を調製して、それをホッパーに投入した後、上記実施例 1 と同じ方法にて、サンプルを得た。そして、かくの如くして得られたサンプルについて、赤外分析及び極限粘度測定を行なった結果、かかるサンプルは、アミド化率が 71% であり、且つ極限粘度が 0.56 dl/g であるポリエステルアミド樹脂であることが分かった。

【0057】実施例 3

先ず、上記実施例 1 と同様にして得られた PET 乾燥粉砕品を更に粉砕して、100 メッシュパスの PET 乾燥粉砕品を得た。次いで、得られた PET 乾燥粉砕品の 1 kg と、上記と同じ HMD の 604 g とを混合して、等モル混合物と為し、更にそれを 5 L のオートクレーブに仕込み、その内部に窒素ガスを充填して、内部圧力が 5 kg/cm² となるように加圧密閉した後、オートクレーブの底部付近に設けられた錨型攪拌翼にて、かかる内部を高速攪拌（180 回転/分）しつつ、オイル浴にて、150℃ に加熱せしめて、5 時間予備反応させた後に、室温まで降温して、予備反応生成物を取り出した。この得られた予備反応生成物について、赤外分析及び極限粘度測定を実施したところ、その予備反応生成物が、アミド化率が 48% であり、また、極限粘度が 0.16 dl/g であるポリエステルアミド樹脂であることを確認した。

【0058】さらに、実施例 3 においては、実施例 1 と同じ押出機を用いて、該押出機の液注入口のみを閉塞し、次いで、上記で得られた予備反応生成物を押出機の

ホッパーに投入すると共に、シリンダ内部を窒素ガスで満たす一方、シリンダ温度及びスクリュ回転数を実施例 1 と同様に設定した後、ホッパー内の予備反応生成物を 30 g/分の速度でシリンダ内に供給して、かかる予備反応生成物を熔融混練せしめ、更に、ダイスの先端より押し出して、その押出物（サンプル）を水中にて冷却した。そして、得られたサンプルについて、赤外分析及び極限粘度測定を実施した結果、かかるサンプルは、アミド化率が 100% であり、且つ極限粘度が、0.56 dl/g であるポリアミド樹脂であることを認識した。

【0059】実施例 4

上記実施例 3 と同様にして得た、100 メッシュパスの PET 乾燥粉砕品を用いて、その 1 kg と、p-フェニレンジアミン（和光純薬工業株式会社製、融点：147℃）の 141 g と、m-フェニレンジアミン（和光純薬工業株式会社製、融点：63℃）の 422 g とを、実施例 3 と同じ 5 L のオートクレーブにそれぞれ仕込み、その内部の圧力が 5 kg/cm² となるように窒素ガスで加圧密閉した後、内部を高速攪拌（180 回転/分）しつつ、オイル浴で加熱せしめ、200℃ の温度で 10 時間反応させた後に、室温まで降温して、サンプル（反応生成物）を取り出した。この得られたサンプルについて、赤外分析と、N-メチル-2-ピロリドンを溶媒として用いて、30℃ の温度で極限粘度の測定を行なった。その結果、このサンプルは、アミド化率が 95% であり、極限粘度が 0.51 dl/g であるポリエステルアミド樹脂であることが、分かった。

【0060】

【発明の効果】以上の説明より明らかなように、本発明に従うポリアミド樹脂乃至はポリエステルアミド樹脂の製造法によれば、従来のように、反応媒体としての特別な溶媒を何等用いることなく、直鎖状ポリエステル樹脂とジアミン化合物とから、実用上、有用な高分子量のポリアミド樹脂やポリエステルアミド樹脂を容易に製造することが、可能となるのであり、従って、その製造コストが効果的に低減され得ると共に、環境汚染を惹起するようなことが、有利に阻止され得ることとなるのである。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J001 DA03 DB02 DC03 EB75 EC04
EC05 EC07 EC08 EC44 EC45
EC46 EC47 EC48 EC54 EC56
EC66 EC67 EC70 EE16F
EE75F EE76F EE78F FD03
FD05 GA12 GB11 GB16 GB20
JC01